

**ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ**  
**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ**  
**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**  
**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ**

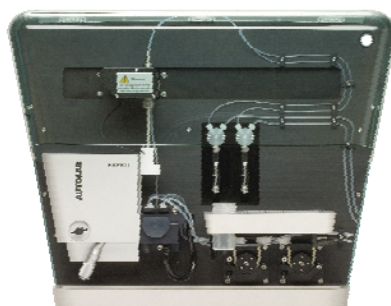
**ΜΑΜΑΝΤΟΣ Ι. ΠΡΟΔΡΟΜΙΔΗΣ**

ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΧΗΜΙΚΗ ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ**

ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΩΝ ΠΛΑΣΜΟΝΙΩΝ

ΜΙΚΡΟΖΥΓΟΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΥ ΧΑΛΑΖΙΑ



**ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2017**

# ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΩΝ ΠΛΑΣΜΟΝΙΩΝ

## 1. ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΩΝ ΠΛΑΣΜΟΝΙΩΝ

Ο συντονισμός επιφανειακών πλασμονίων (Surface Plasmon Resonance, SPR) είναι μια ευαίσθητη οπτική τεχνική που χρησιμοποιείται για τη μελέτη επιφανειακών φαινομένων πάνω σε ένα λεπτό στρώμα μετάλλου. Η τεχνική βασίζεται στην ύπαρξη ενός **παροδικού ηλεκτρομαγνητικού πεδίου** πάνω στην επιφάνεια του μετάλλου και στη μέτρηση της μεταβολής του **δείκτη διάθλασης** του διαλύτη εγγύς της μεταλλικής επιφάνειας, λόγω π.χ της σύνδεσης ενός αντιγόνου με το ειδικό προς αυτό αντίσωμα το οποίο βρίσκεται ακινητοποιημένο στη μεταλλική επιφάνεια.

Η εφαρμογή της SPR βασίζεται στην αλληλεπίδραση των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων του προσπίπτοντος, μονοχρωματικού, γραμμικά πολωμένου φωτός και των ελεύθερων ηλεκτρονίων (νέφος ευκίνητων ηλεκτρονίων) που βρίσκονται στην επιφάνεια του μεταλλικού αγωγού.

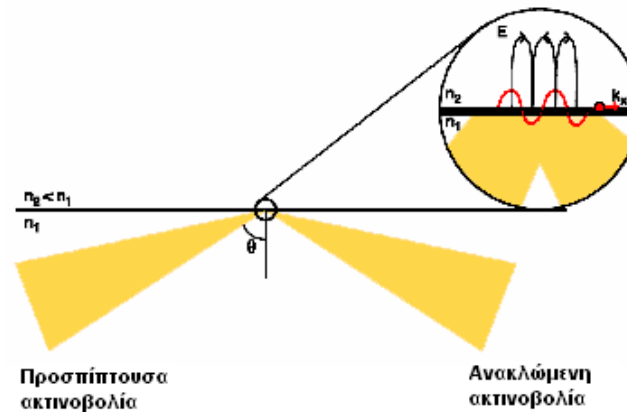
Προκειμένου να περιγράψουμε το φαινόμενο SPR, είναι χρήσιμο να ορίσουμε πρώτα το φαινόμενο της **ολικής (εσωτερικής) ανάκλασης** (total internal reflection). Όταν μια ακτίνα φωτός, η οποία διαδίδεται μέσω ενός υλικού με υψηλό δείκτη διάθλασης\*,  $n_1$  (π.χ. κρύσταλλος χαλαζία), φτάσει στη διεπιφάνεια με ένα υλικό με μικρότερο δείκτη διάθλασης,  $n_2$  (π.χ. νερό), με γωνία πρόσπτωσης  $\theta > \theta_c$ , όπου  $\theta_c$  η **κρίσιμη ή ορική γωνία\***, το φως ανακλάται πλήρως.

---

\* **δείκτης διάθλασης.** Ορίζεται ως ο λόγος  $n_i = c/v_i$ , όπου  $c$  η ταχύτητα φωτός στο κενό και  $v_i$  η ταχύτητα του φωτός (συχνότητας  $i$ ) στο εξεταζόμενο μέσο. Πειραματικά μετρείται από την εκτροπή μονοχρωματικής ακτινοβολίας φωτός, όταν διέρχεται υπό γωνία από δύο διαφορετικά οπτικά μέσα, οπότε ισχύει  $n_2/n_1 = \sin\theta_1 / \sin\theta_2$ .

\* **κρίσιμη ή ορική γωνία  $\theta_c$ .** Ορίζεται ως η γωνία πρόσπτωσης για την οποία η διαθλώμενη ακτινοβολία φωτός εξέρχεται εφαπτομενικά προς την επιφάνεια,  $\sin\theta_c = n_2/n_1$ . Για  $\theta < \theta_c$ , η ακτινοβολία μερικώς διαθλάται και ανακλάται στη διεπιφάνεια.

Αυτό σημαίνει ότι το φως που προσπίπτει πάνω στη διεπιφάνεια των δύο μέσων, δεν μπορεί να εισχωρήσει στο υλικό με το μικρότερο δείκτη διάθλασης, παγιδεύεται στο υλικό με το μεγαλύτερο δείκτη διάθλασης και ανακλάται εξ ολοκλήρου εσωτερικά της διεπιφάνειας.



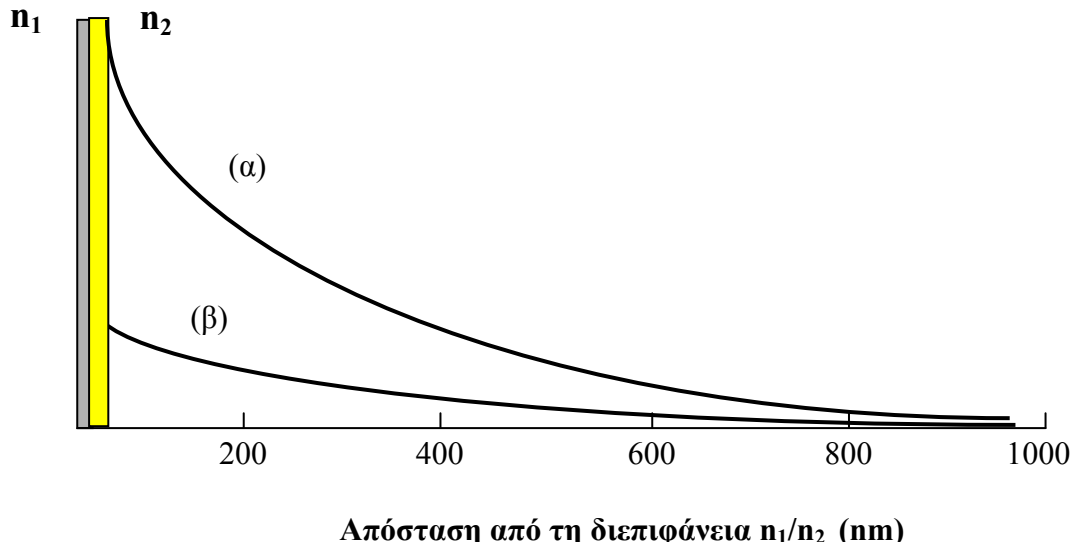
**Σχήμα 1:** Εσωτερική ολική ανάκλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας σε μια διεπιφάνεια με δείκτες διάθλασης  $n_1$  και  $n_2$ , όπου  $n_1 > n_2$ . Η ερμηνεία του ανύσματος  $k_x$  δίνεται παρακάτω.

Μολονότι η ολικά ανακλώμενη ακτινοβολία διατηρεί στο αέριο την αρχική της ενέργεια, μια συνιστώσα του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου του φωτός διαπερνά το μέσο με το χαμηλό δείκτη διάθλασης δημιουργώντας ένα παροδικό ηλεκτρομαγνητικό πεδίο (evanescent field, E, Σχήμα 1), το πλάτος του οποίου μειώνεται εκθετικά, με την αύξηση της απόστασης από τη διεπιφάνεια (Σχήμα 2).

Όταν μια λεπτή στρώση χρυσού (50 nm) τοποθετηθεί εντός του παροδικού πεδίου, τότε τα ελεύθερα ηλεκτρόνια του χρυσού στη διεπιφάνεια με το υλικό χαμηλού δείκτη διάθλασης, τα οποία καλούνται επιφανειακά **πλασμόνια\*** (surface plasmons) διεγείρονται και προκαλούν ενίσχυση της έντασης του παροδικού πεδίου, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.

---

\* Τα μέταλλα μπορούν να θεωρούνται σαν πλάσμα, αφού περιέχουν ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας διασπαρμένα μεταξύ των θετικών ιόντων. Εάν προκαλέσουμε μια διαταραχή στο πλάσμα, π.χ. με την επίδραση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας ( $h\nu$ ) και στη συνέχεια την καταργήσουμε, οι φορείς του πλάσματος τείνουν να επανέλθουν στη θέση τους, λόγω όμως αδράνειας την υπερβαίνουν, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ταλαντώσεων. Η ιδιοσυχνότητα ταλάντωσης τους εξαρτάται από την πυκνότητα του υλικού και σε κατάσταση συντονισμού το πλάσμα ταλαντώνεται έντονα και αποκτά ανακλαστικές ιδιότητες. Το κβάντο της ενέργειας ταλάντωσης σε αυτή την περίπτωση ονομάζεται πλασμόνιο.



**Σχήμα 2:** Μείωση του παροδικού πεδίου συναρτήσει της απόστασης από τη διεπιφάνεια στερεού/διαλύματος, (α) παρουσία και (β) απουσία του φιλμ χρυσού.

Το άνυσμα διάδοσης (propagation vector) ή κυματόνυσμα των επιφανειακών πλασμονίων (wave-vector of the surface plasmons),  $k_{sp}$ , το οποίο κινείται κατά μήκος του αγωγού και παράλληλα της διεπιφάνειας με το υλικό χαμηλού δείκτη διάθλασης μπορεί να περιγραφεί με την εξίσωση 1

$$k_{sp} = (2\pi/\lambda)[(n_{Au}^2 n_2^2 / (n_{Au}^2 + n_2^2))]^{1/2} \quad (1)$$

όπου  $\lambda$ , το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στο κενό και  $n_{Au}^2$ ,  $n_2^2$  οι δείκτες διάθλασης της μεταλλικής επιφάνειας και του διαλύματος εγγύς της μεταλλικής επιφάνειας (εντός του παροδικού πεδίου, δηλαδή σε απόσταση  $<400$  nm) αντίστοιχα.

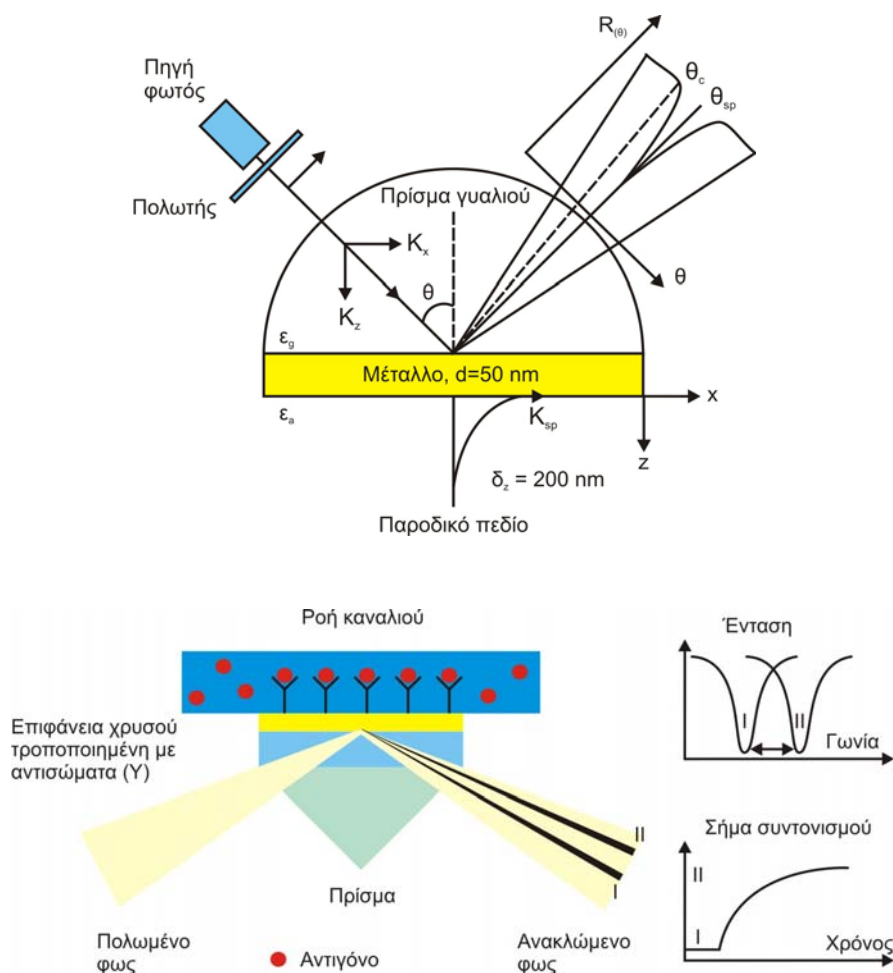
Αντίστοιχα, το άνυσμα διάδοσης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας,  $k_x$ , το οποίο κινείται παράλληλα του  $k_{sp}$ , ισούται με

$$k_x = (2\pi/\lambda)n_1 \sin(\theta) \quad (2)$$

Σύμφωνα με την εξίσωση 2, η τιμή του  $k_x$  εξαρτάται από τη γωνία πρόσπτωσης του φωτός (ή της τιμής του μήκους κύματος). Για μια συγκεκριμένη τιμή του ανύσματος  $k_x$ , (ή γωνία πρόσπτωσης  $\theta = \theta_{sp}$ ) όπου  $k_x = k_{sp}$ , έχουμε το φαινόμενο του συντονισμού των επιφανειακών πλασμονίων (μέγιστη απορρόφηση της

προσπίπτουσας ακτινοβολίας). Η γωνία  $\theta_{sp}$  ονομάζεται **γωνία συντονισμού** και σε αυτή τη γωνία η καμπύλη της έντασης της ανακλώμενης ακτινοβολίας ως προς την γωνία πρόσπτωσης,  $R(\theta) = f(\theta)$ , παρουσιάζει ελάχιστο (Σχήμα 3).

Σύμφωνα με την εξίσωση 1, η τιμή του  $k_{sp}$  εξαρτάται από τον  $n_2$ , αφού ο  $n_{Au}$  είναι ένας σταθερός μιγαδικός αριθμός ( $-10.92 + i 1.49$ ,  $\lambda=620$  nm). Μεταβολή του  $n_2$ , και κατ' επέκταση μεταβολή του  $k_{sp}$  παρατηρείται όταν στην επιφάνεια του διαλύματος (για ένα ρυθμιστικό διάλυμα  $n \approx 1$ ) εισέλθει μια πρωτεΐνη ( $n \approx 1,33$ ), ως αποτέλεσμα π.χ της σύνδεσης ενός αντιγόνου στο ειδικό αντίσωμα το οποίο έχει ακινητοποιηθεί στην επιφάνεια του χρυσού. Σε αυτή την περίπτωση (Σχήμα 3), αλλάζει η γωνία συντονισμού και αυτή η μεταβολή ( $\Delta\theta_{sp}$ ) χρησιμοποιείται ως μέτρο της συγκέντρωσης του αντιγόνου.



**Σχήμα 3:** Αρχή λειτουργίας του φαινομένου SPR και μεταβολή της γωνίας συντονισμού κατά την προσρόφηση του αντιγόνου στο ακινητοποιημένο αντίσωμα.

Παρακάτω αναφέρεται η αρχή λειτουργίας διαφόρων εμπορικών αναλυτών SPR και συγκεκριμένα ο μηχανισμός ελέγχου της γωνίας πρόσπτωσης.

1. Biacore (Pharmacia). Χρησιμοποιείται μια συγκλίνουσα ακτίνα φωτός, η οποία παράγει έναν μεγάλο αριθμό προσπίπτουσών και ανακλώμενων γωνιών και η γωνία συντονισμού εμφανίζεται στη φωτοδίοδο ως σκοτεινή κηλίδα. Πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι δε χρειάζονται μηχανικά μέρη για τον έλεγχο της γωνίας πρόσπτωσης.

2. ESPRIT (Eco Chemie). Η γωνία πρόσπτωσης μεταβάλλεται χρησιμοποιώντας ένα δονούμενο καθρέπτη (Σχήμα 4). Το πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι σε σύντομο χρονικό διάστημα μπορεί να μετρηθεί ένα εύρος γωνιών περίπου  $4^\circ$ .

3. SURPLUS (μ-Analytical Systems). Η επιφάνεια χαλαζία/χρυσού τοποθετείται πάνω σε κινούμενη βάση. Όπως αναφέρεται παραπάνω, ο έλεγχος της γωνίας της προσπίπτουσας ακτινοβολίας με μηχανικά μέρη μειώνει σημαντικά την ακρίβεια στη μέτρηση του δείκτη διάθλασης.

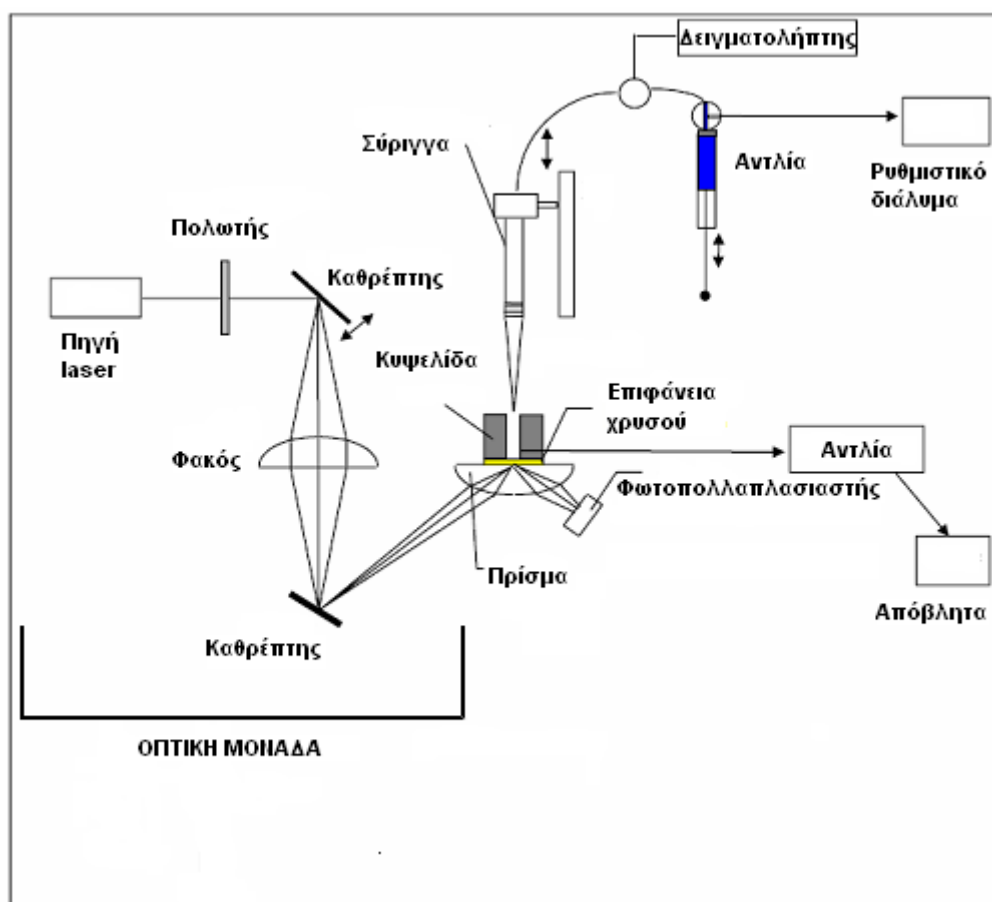
Τέλος σε αναλυτές οι οποίοι χρησιμοποιούν οπτικές ίνες, αντί της γωνίας πρόσπτωσης, μεταβάλλεται το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το φαινόμενο SPR παρατηρείται σε μέταλλα των οποίων τα ηλεκτρόνια συμπεριφέρονται σαν αέριο ελεύθερων ηλεκτρονίων (plasma), εννοώντας ότι οι κινήσεις τους είναι ανεξάρτητες του φορτίου τους. Αυτό περιορίζει την επιλογή του μετάλλου σε υλικά όπως ο χρυσός, ο χαλκός, ο άργυρος, το παλλάδιο και το αλουμίνιο. Το πάχος του μεταλλικού στρώματος εξαρτάται από τις οπτικές σταθερές του υλικού και από το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Στους περισσότερους αναλυτές SPR το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας είναι 670 nm και το βέλτιστο πάχος της μεταλλικής επιφάνειας περίπου 50 nm.

Υπάρχει μια γραμμική σχέση ανάμεσα στη ποσότητα της δεσμευμένης πρωτεΐνης και της μεταβολής στη γωνία συντονισμού. Η ευαισθησία της μεθόδου σε ένα συγκεκριμένο διαλύτη εξαρτάται από την ευαισθησία του οργάνου στον υπολογισμό της μεταβολής της γωνίας συντονισμού. Ενδεικτικά, η δέσμευση 1 ng πρωτεΐνης σε επιφάνεια  $1 \text{ mm}^2$  χρυσού προκαλεί μεταβολή της γωνίας συντονισμού κατά 0.12 μοίρες ή αντίστοιχα μεταβολή του δείκτη διάθλασης του διαλύματος κατά 0.001. Δεδομένου ότι η διακριτική ικανότητα των περισσότερων εμπορικών αναλυτών SPR

είναι  $0,02 \text{ m}^{\circ}$  και  $5 \times 10^{-7}$  αντίστοιχα το όριο ανίχνευσης της μεθόδου μπορεί να φτάσει το  $1 \text{ pg}$  αναλύτη.

Η ευαισθησία της μεθόδου εξαρτάται επίσης από το μοριακό βάρος (ουσιαστικά τον όγκο) του αναλύτη. Αν το μοριακό βάρος του αναλύτη είναι μικρότερο από  $5 \text{ kDa}$  τότε η αλλαγή στο δείκτη διάθλασης και κατ' επέκταση η μεταβολή της γωνίας συντονισμού είναι πολύ μικρή και δεν μπορεί να μετρηθεί με ακρίβεια. Το βάθος διείσδυσης του παροδικού κύματος  $300\text{-}400 \text{ nm}$  καθορίζει επίσης το μέγεθος των μορίων που μπορούν να μελετηθούν. Για μόρια μεγαλύτερα από  $400 \text{ nm}$  είναι δυνατή μόνο η ποιοτική παρακολούθηση της αλληλεπίδρασης με την επιφάνεια του αισθητήρα



Σχήμα 4: Σχηματική παράσταση του αναλύτη ESPRIT.

## **ΜΙΚΡΟΖΥΓΟΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΥ ΧΑΛΑΖΙΑ**



### **2. ΜΙΚΡΟΖΥΓΟΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΟΥ ΧΑΛΑΖΙΑ**

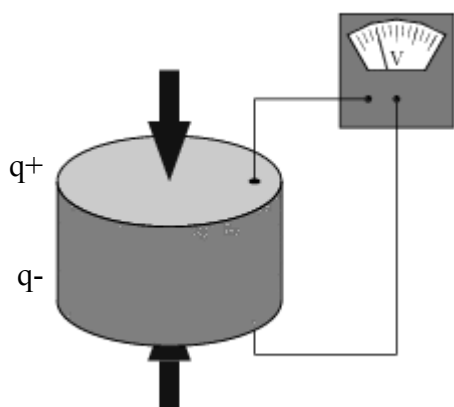
Η τεχνική του μικροζυγού κρυστάλλου χαλαζία (Quartz Crystal Microbalance, QCM) είναι μια ιδιαίτερα ευαίσθητη τεχνική που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της μεταβολής της μάζας πάνω σε ένα κρύσταλλο χαλαζία, ο οποίος λειτουργεί ως χώρος ενίσχυσης ηχητικών κυμάτων (resonator), σε πραγματικό χρόνο. Η αρχή λειτουργίας της τεχνικής βασίζεται στη μεταβολή της συχνότητας δόνησης του κρυστάλλου χαλαζία, οι πλευρές του οποίου έχουν επικαλυφθεί με λεπτές στρώσεις χρυσού (ηλεκτροδία) μέσω των οποίων εφαρμόζεται μια εναλλασσόμενη ηλεκτρική τάση. Στη συνέχεια, το σύνθετο υλικό κρυστάλλου χαλαζία – ηλεκτροδίων χρυσού θα αναφέρεται ως κρύσταλλος QCM. Η ευαισθησία της μεθόδου QCM είναι περίπου  $10^6$  φορές μεγαλύτερη από αυτήν ενός αναλυτικού ζυγού (0,1 mg), αφού μπορεί να παρέχει αναλυτικά χρήσιμες μεταβολές σήματος για μεταβολές βάρους μικρότερες από  $1 \text{ ng/cm}^{-2}$ . Αυτό σημαίνει ότι η τεχνική QCM μπορεί να μετρήσει μεταβολές μάζας που αντιστοιχούν στην επικάλυψη μιας επιφάνειας με μια απλή μονοστιβάδα μορίων ή ατόμων. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με τη δυνατότητα παρακολούθησης της εξεταζόμενης διεργασίας σε πραγματικό χρόνο, καθιστούν τη μέθοδο QCM ιδιαίτερα χρήσιμη σε εφαρμογές όπως:

- Την επικάλυψη επιφανειών με λεπτά υμένια
- Την αλληλεπίδραση των υμενίων με διάφορες ουσίες και τη σταθερότητα αυτών κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες
- Την ανάπτυξη βιοαισθητήρων βασισμένων σε αλληλεπίδρασης αντιγόνου-αντισώματος
- Την παρακολούθηση του υβριδισμού νουκλεϊνικών οξέων
- Την κινητική φαρμάκων και την αλληλεπίδραση αυτών με πρωτεΐνες, κ.α



### Πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο

Σύμφωνα με το *πιεζοηλεκτρικό* φαινόμενο, το οποίο πήρε το όνομα από την Ελληνική λέξη *πιέζω*, η ελαστική παραμόρφωση ορισμένων κρυστάλλων, π.χ. ενός πλακιδίου χαλαζία κομμένου κατά ορισμένες κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις, η οποία προκύπτει κατά την εφαρμογή μηχανικής πίεσης στα άκρα του (Σχήμα 5), προκαλεί την πόλωση αυτού, δηλαδή την εμφάνιση φορτίων στα άκρα του και μάλιστα, η επιφανειακή πυκνότητα του φορτίου είναι ανάλογη της ασκούμενης πίεσης.



*Σχήμα 5. Πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο. Κατά την πίεση του κρυστάλλου, το ηλεκτρόμετρο δείχνει τάση.*

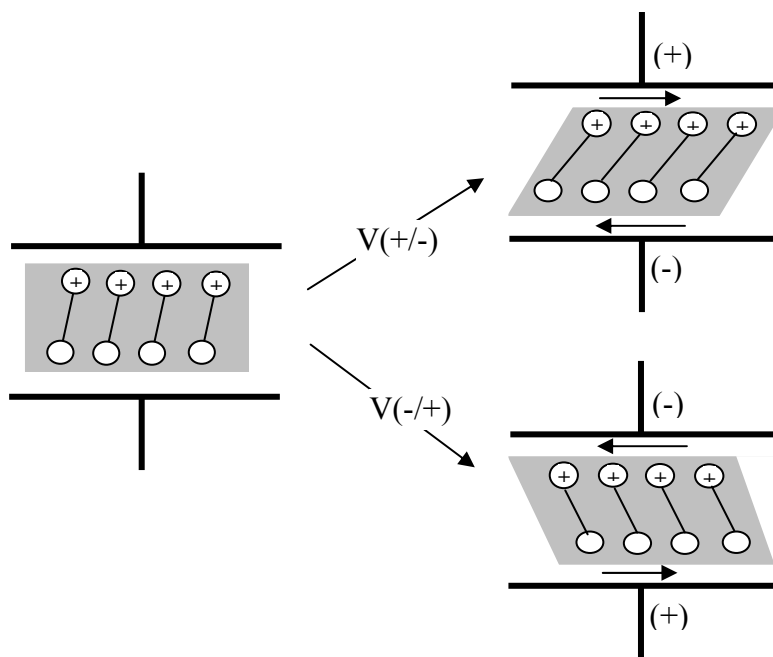
Το πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο εμφανίζεται σε **μη κεντροσυμμετρικά** υλικά, δηλαδή, υλικά τα οποία κρυσταλλώνονται σε ομάδες χώρου που δεν έχουν κέντρο συμμετρίας. Πέραν του χαλαζία, το κρυσταλλικό πλέγμα του οποίου αποτελείται από τετράεδρα  $\text{SiO}_2$ , πιεζοηλεκτρικότητα εμφανίζουν το τρυγικό καλιονάτριο (άλας του Rochelle,  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \times 4\text{H}_2\text{O}$ ) και ο τουρμαλίνης, εντούτοις δε χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές QCM.

Ο προσανατολισμός των ατόμων στο κρυσταλλικό πλέγμα ενός μη κεντροσυμμετρικού υλικού οδηγεί στην εμφάνιση δίπολων και στη δημιουργία ενός άξονα πολικότητας. Τα φορτία που δημιουργούνται με την άσκηση μηχανικής πίεσης στις επιφάνειες του κρυστάλλου (Σχήμα 5) οφείλονται στη μετατόπιση των δίπολων ως αποτέλεσμα της επαναδιευθέτησης των ατόμων στο κρυσταλλικό πλέγμα.

### Αντίστροφο πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο

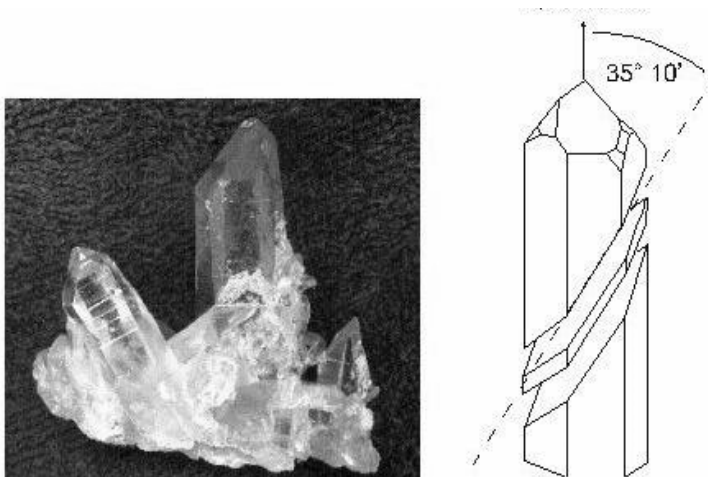
Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η αρχή λειτουργίας της μεθόδου βασίζεται στο **αντίστροφο πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο** (converse piezoelectric phenomenon), το οποίο ανακαλύφθηκε το 1880 από τους αδελφούς Jacques και Pierre Curie.

Αμέσως μετά την αρχική τους ανακάλυψη, οι αδελφοί Curie απέδειξαν πειραματικά το αντίστροφο πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο, σύμφωνα με το οποίο η εφαρμογή ηλεκτρικής τάσης στα άκρα ενός κρυστάλλου QCM προκαλεί τη μηχανική **παραμόρφωση** του κρυστάλλου. Η **διατμητική κίνηση** (shear motion) ενός κρυστάλλου QCM φαίνεται στο **Σχήμα 6**. Λόγω της συμμετρίας και της ελαστικότητας του κρυστάλλου χαλαζία, η παραμόρφωση του υλικού για μια τάση συγκεκριμένης πολικότητας θα είναι ίση και αντίθετης κατεύθυνσης με αυτήν που θα προκληθεί κατά την αναστροφή της πολικότητας της εφαρμοζόμενης τάσης ( $V_{ac}$ ). Έτσι, με εφαρμογή εναλλασσόμενης τάσης στα άκρα του κρυστάλλου μπορούμε να προκαλέσουμε τη **δόνηση** αυτού με διεύθυνση παράλληλη στην επιφάνεια του κρυστάλλου (**Σχήμα 6**).



**Σχήμα 6.** Σχηματική αναπαράσταση της διατμητικής κίνησης κρυστάλλου χαλαζία. Η εναλλαγή της πολικότητας της  $V_{ac}$  στα άκρα του κρυστάλλου προκαλεί τη δόνηση του κρυστάλλου στην κατεύθυνση που δείχνουν τα βέλη.

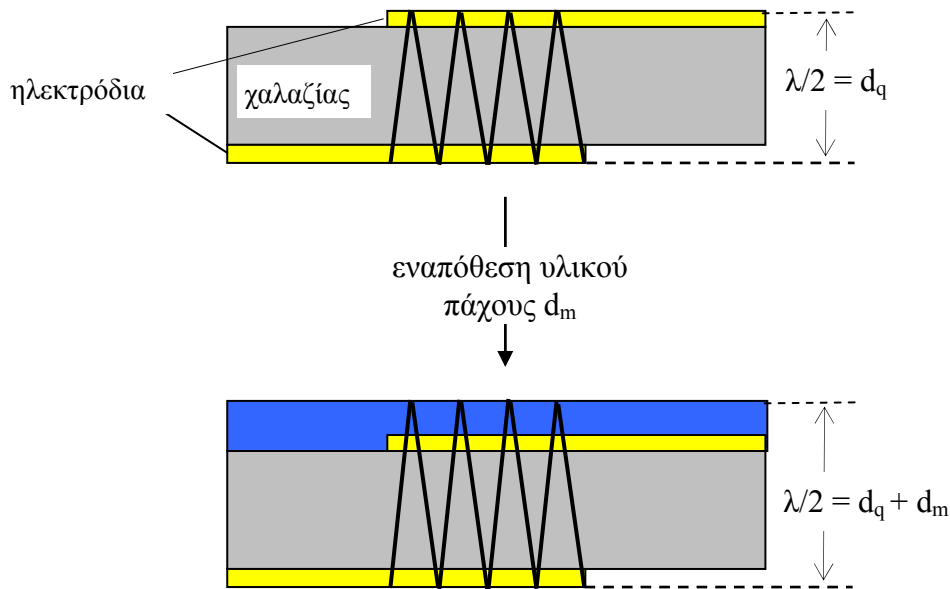
Όπως γίνεται κατανοητό από τα παραπάνω, η παραμόρφωση του κρυστάλλου εξαρτάται από τη συμμετρία του κρυστάλλου, τη μορφή και τον προσανατολισμό του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου και επιπλέον, από τη γωνία κοπής του κρυστάλλου. Η παραπάνω συμπεριφορά παρατηρείται μόνο σε πλακίδια κρυστάλλου τα οποία έχουν κοπεί υπό γωνία  $35,1^\circ$ , ως προς τον άξονα x της ράβδου χαλαζία (Σχήμα 7). Τα πλακίδια αυτά ονομάζονται “AT” (AT-cut quartz crystals) και χρησιμοποιούνται ευρέως σε εφαρμογές QCM διότι παρουσιάζουν σχεδόν μηδενική ολίσθηση της συχνότητας δόνησης σε θερμοκρασίες κοντά στη θερμοκρασία περιβάλλοντος.



*Σχήμα 7. Κρύσταλλος χαλαζία και κόψιμο AT.*

Αποτέλεσμα της διατμητικής δονητικής κίνησης του κρυστάλλου είναι η ανάπτυξη ενός *εγκάρσιου ακουστικού κύματος* (transverse acoustic wave) το οποίο διαδίδεται, μεταξύ των επιφανειών του κρυστάλλου QCM. Όταν το μήκος κύματος ( $\lambda$ ) του ηχητικού κύματος λάβει τιμή ίση με το διπλάσιο του πάχους του κρυστάλλου QCM ( $\lambda=2d_q$ ), τότε έχουμε την εμφάνιση ενός *στάσιμου κύματος*, όπου οι επιφάνειες των ηλεκτροδίων αποτελούν τις *κοιλίες* του κύματος. Σε αυτήν την κατάσταση συντονισμού, η συχνότητα του ακουστικού κύματος δίνεται από την εξίσωση 3, όπου  $u_{tr}$  είναι η εγκάρσια ταχύτητα του ήχου μέσα στον AT-κρύσταλλο χαλαζία ( $3,34 \times 10^4 \text{ ms}^{-1}$ ). Θεωρούμε ότι η ταχύτητα του ήχου στα ηλεκτρόδια χρυσού είναι η ίδια και ότι το πάχος τους είναι μικρό σε σχέση με αυτό του κρυστάλλου. Όπως γίνεται αντιληπτό και από το Σχήμα 8, κατά την εναπόθεση ενός υλικού πάνω στην επιφάνεια του κρυστάλλου QCM το μήκος του ακουστικού κύματος γίνεται μεγαλύτερο, λόγω της αύξησης του πάχους στο σύνθετο υλικό, με αποτέλεσμα τη μείωση της

συχνότητας δόνησης του κρυστάλλου. Η παραπάνω συνθήκη προϋποθέτει ότι το ακουστικό κύμα διαδίδεται μεταξύ της διεπιφάνειας του κρυστάλλου QCM και της στιβάδας του εναποτιθεμένου υλικού και ότι η διατμητική παραμόρφωση είναι συνεχόμενη κατά μήκος της διεπιφάνειας αυτής.



**Σχήμα 8.** Σχηματική αναπαράσταση της διάδοσης του εγκάρσιου ηχητικού κύματος στον κρύσταλλο QCM πριν και μετά την εναπόθεση ενός υλικού.

Σύμφωνα λοιπόν με τα παραπάνω, η μεταβολή του πάχους του κρυστάλλου QCM ( $\Delta_d = d_m$ ), οδηγεί στη μεταβολή της μετρούμενης συχνότητας δόνησης ( $\Delta_f$ ). Με κατάλληλες αντικαταστάσεις στις εξισώσεις 3 και 4 και εκφράζοντας τη μεταβολή του πάχους ως μεταβολή της επιφανειακής πυκνότητας,  $\Delta_d = \Delta_m / \rho_q A$ , προκύπτει η **εξίσωση Sauerbrey** (εξίσωση 5).

$$f_0 = u_{tr} / 2d_q = [(\mu_q / \rho_q)^{1/2}] / 2d_q \quad (3)$$

$$\Delta_f / f_0 = -\Delta_d / d_q = -2 f_0 \Delta_d / u_{tr} \quad (4)$$

$$\Delta_f = -2f_0^2 \Delta_m / A(\mu_q \rho_q)^{1/2} \quad (5)$$

όπου

$\Delta f$ , η μετρούμενη μεταβολή της συχνότητας,

$f_0$ , η συχνότητα του κρυστάλλου QCM πριν την εναπόθεση του υλικού,

$\Delta m$ , η μεταβολή της εναποτιθέμενης μάζας,

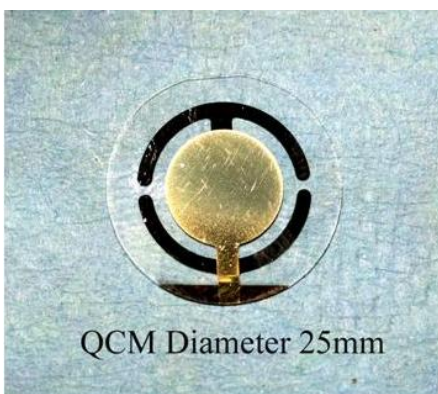
$A$ , η ενεργός επιφάνεια του κρυστάλλου QCM,

$\rho_q$ , η πυκνότητα του χαλαζία και

$\mu_q$ , το μέτρο διάτμησης.

Από την εξίσωση Sauerbrey φαίνεται ότι η ευαισθησία της μεθόδου είναι ανάλογη της συχνότητας δόνησης του κρυστάλλου. Στους περισσότερους εμπορικούς αναλυτές οι ονομαστικές συχνότητες των κρυστάλλων QCM είναι 5 και 10 MHz. Το πάχος ενός κρυστάλλου χαλαζία είναι 334  $\mu\text{m}$ , ενώ η στιβάδα χρυσού πάχους 100 nm εφαρμόζεται μετά την επικάλυψη του κρυστάλλου με Cr ή Ti (πάχους 10 nm) προκειμένου να αυξηθεί η πρόσφυση του χρυσού πάνω στον κρύσταλλο χαλαζία. Η συχνότητα δόνησης του κρυστάλλου QCM επηρεάζεται επίσης από την τραχύτητα των ηλεκτροδίων χρυσού και το ιξώδες του διαλύματος εργασίας. Σε εφαρμογές QCM σε διαλύματα, παράγοντες όπως η πυκνότητα ( $\rho$ ) και το ιξώδες ( $\eta$ ) του διαλύματος πρέπει να λαμβάνονται υπόψη αφού η αλληλεπίδραση του κρυστάλλου με το διάλυμα εργασίας προκαλεί μείωση της τιμής της  $f_0$  σύμφωνα με την εξίσωση 6.

$$\Delta f = - f_0^{3/2} [(\eta_s \rho_s) / (\pi \rho_q \mu_q)]^{1/2} \quad (6)$$



Η ευαισθησία της μεθόδου QCM, για κρύσταλλο με  $f_0 = 5 \text{ MHz}$ , είναι  $56,6 \text{ Hz cm}^2 \mu\text{g}^{-1}$ , ενώ η διακριτική ικανότητα του οργάνου στη μέτρηση της συχνότητας είναι περίπου 1 Hz. Σύμφωνα με τα παραπάνω, η ελάχιστη μετρούμενη μεταβολή μάζας, δηλαδή η μεταβολή μάζας που προκαλεί μεταβολή της συχνότητας κατά 1 Hz, είναι  $18 \text{ ng cm}^{-2}$  ( $1 \times 10^{-6} / 55,6$ ), δηλαδή, η ηλεκτραπόθεση πυκνής μονοστιβάδας μολύβδου ( $320 \text{ ng cm}^{-2}$ ) θα εγείρει μια σημαντική μεταβολή σήματος περίπου 18 Hz. Αντίστοιχα, για κρύσταλλο με  $f_0 = 10 \text{ MHz}$ , η ελάχιστη μετρούμενη μεταβολή μάζας είναι  $4 \text{ ng cm}^{-2}$  και η αναμενόμενη μεταβολή σήματος για το συγκεκριμένο παράδειγμα 80 Hz.